

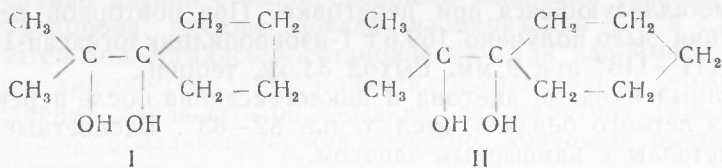
Н. В. ЕЛАГИНА и академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ПИНАКОНОВ СОВМЕСТНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ДВУХ КЕТОНОВ

Обычным методом приготовления пинаконов является восстановление кетонов с помощью амальгмированных металлов. Например, лучшим способом приготовления пинаконов циклопентанона и циклогексанона является восстановление этих кетонов с помощью амальгмированного алюминия⁽¹⁻³⁾. Однако смешанные пинаконы таким путем до сих пор не получались.

Мы нашли, что этот метод приготовления пинаконов может быть с успехом применен и к получению смешанных пинаконов путем восстановления смеси двух кетонов.

Нами было изучено совместное восстановление ацетона с циклопентанонам и ацетона с циклогексанонам. При восстановлении смеси ацетона и циклопентанона с помощью амальгмированного алюминия в среде сухого бензола нами получен с выходом 32,7% теории 1-изопропилциклопентан-1,6-диол I, имеющий т. пл. 64—65°. При восстановлении в тех же условиях смеси ацетона и циклогексанона получен с выходом 33,5% теории 1-изопропилциклогексан-1,7-диол II с т. пл. 82—83°.



Приготовленные нами путем совместного восстановления двух кетонов смешанные пинаконы I и II были известны ранее, но являлись мало доступными соединениями. Они были получены при действии иодистого метилмагния на метиловый эфир 1,1-циклопентанолкарбоновой кислоты⁽⁴⁾ и соответственно на метиловый эфир 1,1-циклогексанолкарбоновой кислоты⁽⁵⁾, а также при восстановлении смесей циклопентанона с ацетоном и циклогексанона с ацетоном в водно-бензольной среде с помощью натрия⁽⁶⁾.

Разработанный нами метод восстановления смесей двух кетонов в смешанные пинаконы с помощью амальгмированного алюминия очень прост и делает последние доступными соединениями.

Экспериментальная часть

Совместное восстановление ацетона и циклопентанона. 1-изопропилциклопентан-1,6-диол I. В круглодонную колбу емкостью 3 л, снабженную капельной воронкой и обратным

холодильником, замкнутым хлоркальциевой трубкой, помещалось 140 г (3,2 г-ат.) алюминия в стружках и 1 л сухого бензола. Бензол нагревался до кипения и из капельной воронки добавлялся раствор 72 г сулемы в смеси 269 г (3,2 мол.) сухого циклопентанона и 279 г (4,8 мол.) сухого ацетона. Добавление производилось с такой скоростью, чтобы бензол энергично кипел. В случае слишком бурной реакции колба погружалась в баню с ледяной водой. По окончании энергичной реакции реакционная смесь нагревалась в течение 2 час. на кипящей водяной бане. Затем реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры и к ней добавлялось 800 мл бензола и 600 мл воды, после чего колба нагревалась на кипящей водяной бане еще в течение 1 часа.

Горячая смесь фильтровалась под вакуумом. Осадок переносился обратно в колбу, кипятился в течение 10 мин. с 500 мл бензола и снова отфильтровывался. Эта операция повторялась три раза. Бензольные растворы соединялись, бензол отгонялся и остаток фракционировался в вакууме из колбы, снабженной эффективной колонкой. Была собрана фракция с т. кип. 100—110° при 13 мм в количестве 162,3 г, кристаллизующаяся уже при перегонке. Эта фракция была перегнана вторично. Получено 150,9 г 1-изопропилциклопентан-1,6-диола с т. кип. 105—108° при 11 мм. Выход 32,7% теории.

После перекристаллизации из легкого бензина (т. кип. 60—80°) смешанный пинакон ацетона и циклопентанона имел т. пл. 64—65°. Бесцветное мелкокристаллическое вещество с камфарным запахом.

Литературные данные. Meerwein и Unkel⁽⁴⁾: т. кип. 105—110° при 15 мм, т. пл. 62°. Wiemann⁽⁶⁾: т. кип. 110° при 12 мм, т. пл. 65°.

Совместное восстановление ацетона и циклогексана. 1-изопропилциклогексан-1,7-диол II. Реакция проводилась в тех же условиях, как и при получении 1-изопропилциклопентан-1,6-диола. В опыт было взято 140 г (3,2 г-ат.) алюминия в стружках, 314 г (3,2 мол.) сухого циклогексана, 279 г (4,8 мол.) сухого ацетона и 72 г сулемы. После отгонки бензола остаток фракционировался в вакууме из колбы, снабженной эффективной колонкой. Была собрана фракция с т. кип. 115—125° при 15 мм в количестве 185 г, кристаллизующаяся при перегонке. При повторной перегонке этой фракции было получено 169,6 г 1-изопропилциклогексан-1,7-диола с т. кип. 111—113° при 9 мм. Выход 33,5% теории.

Смешанный пинакон ацетона и циклогексана после перекристаллизации из легкого бензина имел т. пл. 82—83°. Бесцветные игольчатые кристаллы с камфарным запахом.

Литературные данные. Tarbouriech⁽⁵⁾: т. пл. 83°. Godchot и Cauquil⁽⁷⁾: т. кип. 125° при 15 мм, т. пл. 82°. Wiemann⁽⁶⁾: т. кип. 115° при 11 мм, т. пл. 83°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский и Н. В. Елагина, ДАН, 49, 591 (1945). ² E. de Barry Barnett and C. A. Lawrence, Journ. Chem. Soc., 1935, 1104. ³ M. Quadrat-i-Khuda and A. K. Ray, Journ. Ind. Chem. Soc., 16, 525 (1939). ⁴ H. Meerwein u. W. Unkel, Ann., 376, 152 (1910). ⁵ P. J. Tarbouriech, C. R., 149, 605 (1903). ⁶ J. Wiemann, C. R., 212, 1032 (1941); Chem. Zbl., 1942, I, 750. ⁷ M. Godchot et G. Cauquil, C. R., 200, 1479 (1935); Chem. Zbl., 1935, II, 845.